

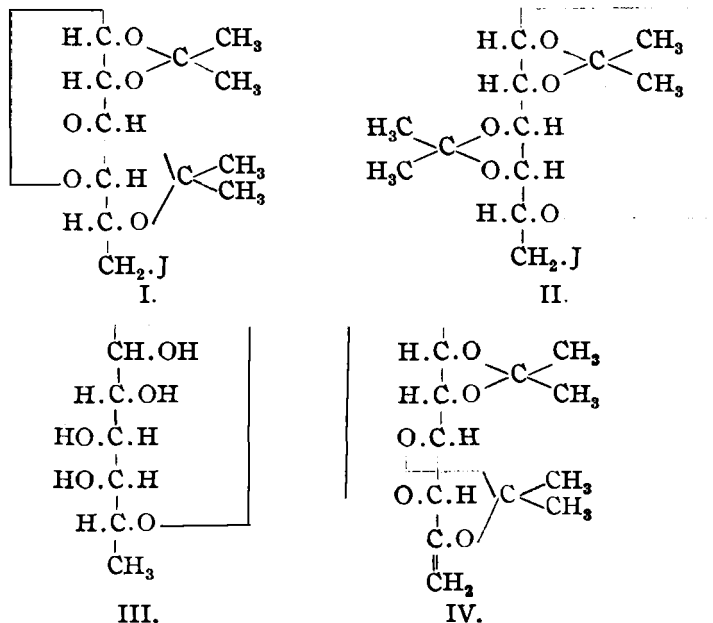
Synthese aus Tetrahydro- $\gamma$ -cinnamal-acetessigsäure-methylester: 2 g des Esters<sup>4)</sup> wurden mit einem großen Überschuß von Diazomethan (aus 7 ccm Nitroso-methylurethan) in 50 ccm Äther 24 Stdn. sich selbst überlassen. Dann wurde abdestilliert, der ölige Rückstand einige Male mit lauwarmer  $n/2$ -Natronlauge ausgezogen und der darin unlösliche Anteil mit 5-proz. Natronlauge erhitzt, bis er sich klar gelöst hatte. Aus der Lösung fällt verd. Schwefelsäure Tetrahydro-kawasäure in krystallinen Flocken. Sie schmolzen nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 106–107° und gaben mit dem Hydrierungsprodukt der Kawasäure keine Schmelzpunkts-Depression. Die Ausbeute daran war gering.

**49. Karl Freudenberg und Klaus Raschig: Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, XVI.<sup>1)</sup>: *l*-Altro-methylose, Chinovose und Digitoxose. Das System der Methyl-pentosen.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1928.)

Vor einem Jahre konnten wir berichten<sup>2)</sup>, daß Diaceton-galaktose-6-jodhydrin (I oder II<sup>3)</sup>) in Äther durch Natrium und Wasser in die Diacetonverbindung der *d*-Fucose (III) übergeführt wird; die Konfiguration dieser Methyl-pentose ist damit endgültig festgelegt.



<sup>4)</sup> Rohprodukt, wie wir es bei der katalytischen Reduktion von  $\gamma$ -Cinnamal-acetessigester in Methanol erhalten hatten.

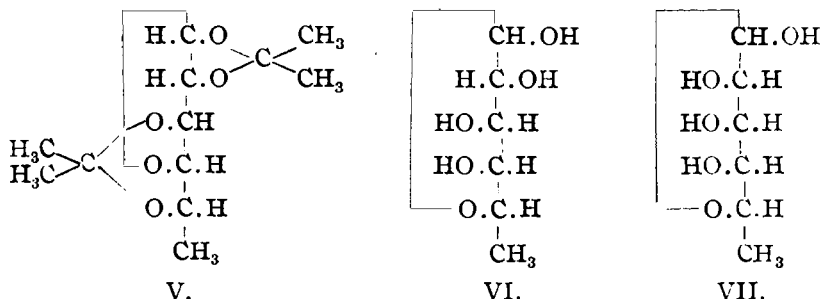
<sup>1)</sup> 15. Mitteilung: B. **61**, 1750 [1928].

<sup>2)</sup> K. Freudenberg und Kl. Raschig, B. **60**, 1633 [1927].

<sup>3)</sup> I besitzt vermutlich mehr Spannung als II; außer diesen beiden Formeln ist noch eine dritte möglich, die mit II im Verhältnis der  $\alpha,\beta$ -Isomerie steht; sie ist im Folgenden der Kürze halber weggelassen.

Hierbei ist die Feststellung wichtig, daß der Ersatz des Jods durch Wasserstoff unmittelbar erfolgt. Ginge die Reaktion über die ungesättigte Verbindung IV, so müßte das Gemisch der Diacetonverbindungen zweier Methyl-pentosen entstehen, die sich durch ihre Konfiguration am Kohlenstoff-Atom 5 unterscheiden. Wir konnten diese Möglichkeit durch den Hinweis ausschließen, daß durch Alkalihydroxyd selbst bei 100° aus dem Jodhydrin kein Halogenwasserstoff abgespalten wird, und daß der gewonnene Zucker beim Eindampfen seiner alkoholischen Lösung schnell und vollständig krystallisiert, also einheitlich ist.

Es ist jetzt gelungen, aus dem Jodhydrin (I oder II) durch Natrium-methylat bei 130° jene ungesättigte Verbindung zu bereiten. Für diese können aus den Formeln I und II verschiedene Strukturbilder abgeleitet werden, von denen wir nur eines wiedergeben (IV), ohne damit das andere auszuschließen.



Die Hydrierung mit Platin und Wasserstoff führt tatsächlich zu dem Gemisch zweier Diaceton-methyl-pentosen, deren eine Diaceton-*d*-fucose ist (I oder II; statt J:H), während die zweite durch die Formel V (oder eine entsprechende, von II abgeleitete) wiedergegeben werden kann und als Diacetonverbindung einer neuen Methyl-pentose (VI) zu bezeichnen ist, die wir *l*-Altro-methyllose nennen.

Die oben ausgesprochene Erwartung, daß aus der ungesättigten Verbindung IV zwei stereoisomere Hydrierungsprodukte entstehen, ist also erfüllt. Dieses Gemisch besteht zu 20–30% aus Diaceton-*l*-altromethyllose und 70–80% aus Diaceton-*d*-fucose, die im reinen Zustande eine spezif. Drehung von  $-52.4^\circ$  aufweist. Da das Gemisch  $-61^\circ$  dreht, muß die Diaceton-*l*-altromethyllose ungefähr  $90^\circ$  nach links drehen. Zur Bestätigung unserer oben aufgestellten Behauptung sei hinzugefügt, daß die rohe Diaceton-*d*-fucose, die bei der Behandlung des Jodhydrins mit Natrium und Wasser entsteht, wohl infolge einer geringen Verunreinigung durch inaktives Material nur eine Drehung von  $-43^\circ$  hat, also eine tiefere als die reine Diaceton-*d*-fucose; diesem Rohprodukt kann also keine Diaceton-*l*-altromethyllose beigemengt sein. Das Gleiche gilt für ein Präparat der Diaceton-*d*-fucose, das mit Zinkstaub und Eisessig aus dem Jodhydrin gewonnen war und die spezif. Drehung  $-45.6^\circ$  besaß.

Die Trennung der *l*-Altro-methyllose von der *d*-Fucose stieß auf Schwierigkeiten. Sie wurden beseitigt als es gelang, die Hauptmenge der Fucose mit Hilfe ihres schwer löslichen *p*-Toluolsulfonyl-hydrazons

zu entfernen und aus dem von *p*-Toluolsulfonyl-hydrazin befreiten Rückstande den neuen Zucker in Gestalt seines schwer löslichen *p*-Bromphenyl-hydrazons (Schmp. 178<sup>0</sup>) zu fassen. Die erhaltene Toluolsulfonyl-hydrazin-Verbindung wurde mit dem Toluolsulfonyl-hydrazon aus *d*-Fucose verglichen und nach Eigenschaften und Misch-Schmelzpunkt identisch gefunden. Da bei der Reaktionsfolge etwa 3 Tle. *d*-Fucose auf 1 Tl. *l*-Altromethylose entstehen, so bedeutet der Umweg über die ungesättigte Verbindung gleichzeitig eine bessere Synthese für *d*-Fucose.

Der neue Zucker dreht nach links; er ist bis jetzt noch nicht krystallinisch erhalten worden, liefert aber ein bisher unbekanntes Phenyllosazon (Schmp. 185<sup>0</sup>), sowie ein *p*-Bromphenyl-osazon (Schmp. 203<sup>0</sup>) nebst 2 *p*-Bromphenyl-hydrazonen (Schmp. 178<sup>0</sup> und 155<sup>0</sup>), von denen das höher schmelzende in das andere übergeführt werden kann. Das leicht lösliche Phenyl-hydrazon schmilzt bei 132<sup>0</sup>.

Mit dieser neuen Methyl-pentose muß die noch unbekannte epimere *l*-Allo-methylose (VII) die Osazone gemein haben. Da die Osazone der übrigen 3 epimeren Paare: Rhamnose-Epi-rhamnose, Fucose-Epi-fucose, Gulo-methylosc-Ido-methylose bekannt sind, läßt sich nunmehr jede in der Natur auftretende optisch aktive Methyl-pentose einem dieser 4 Paare von Epimeren zuweisen, wofern ihr Osazon bekannt ist. Dieser Fortschritt hat eine unmittelbare Folge für die Struktur der Chinovose. Diese längst bekannte, aber mangelhaft beschriebene Methyl-pentose ist die Zucker-Komponente des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chinovins<sup>4)</sup>, zweier Glykoside der Chinarinde. Da ihr Osazon mit keinem der bisher bekannten Typen übereinzustimmen schien, wurde es von E. Votoček der von uns jetzt erschlossenen Klasse zugeteilt<sup>5)</sup>; die Chinovose sollte danach eine Allo-methylose oder Altromethylose sein. Aber ihr Phenyllosazon, Schmp. 191<sup>0</sup><sup>6)</sup>, ist von dem oben mitgeteilten dieser beiden Zucker (Schmp. 185<sup>0</sup>) bestimmt verschieden. Die Aufklärung des Widerspruchs wurde uns durch die Freundlichkeit des Hrn. Heinrich Wieland und der Chinin-Fabrik Braunschweig ermöglicht, die uns in dankenswerter Weise etwas  $\beta$ -Chinovin überließen. Wie frühere Autoren gewannen wir zuerst das Äthyl-chinovosid. Als wir es im Hochvakuum destillierten, krystallisierte nach der Hydrolyse der freie Zucker. Er erwies sich als reine *d*-Epi-rhamnose, deren Osazon im gleichen Temperatur-Bereiche, bei 187—189<sup>0</sup>, schmilzt (Mischprobe). Auch die Bromphenyl-osazone und die Mutarotation der Zucker stimmen genau überein. In den Mutterlaugen war kein weiterer Zucker anwesend. Der Name Chinovose ist aus der Literatur zu streichen und durch die zwar jüngere, aber übersichtliche Bezeichnung *d*-Epi-rhamnose zu ersetzen.

Auch für die Konfiguration der Digitoxose<sup>7)</sup> ergaben sich neue Gesichtspunkte. A. Windaus und G. Schwarte haben aus dem Anhydrid dieses merkwürdigen Zuckers eine Methyl-pentose gewonnen, der sie, ge-

4) C. Liebermann und F. Giesel, B. 16, 935 [1883].

5) Bull. Soc. chim. France [4] 43, 20 [1928].

6) E. Fischer und C. Liebermann, B. 26, 2419 [1893], geben 193—194<sup>0</sup> an. Wir fanden 191<sup>0</sup>.

7) A. Windaus und G. Schwarte, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1926; H. Kili-ani, B. 55, 88 [1922].

stützt auf H. Kilianis Versuche, die Formel unserer *l*-Altro-methylose zu schreiben. Der Freundlichkeit des Hrn. Windaus verdanken wir eine Probe der kostbaren krystallisierten Methyl-pentose. Unsere sirupöse *l*-Altro-methylose ( $[\alpha]_D = -17^\circ$ ) krystallisierte nicht auf Animpfen. Außerdem zeigt die krystalline Methyl-pentose eine andere Drehung (Mutarotation von  $-4^\circ$  nach  $-0.8^\circ$ ). Wir stellten ihr *p*-Bromphenyl-osazon her und fanden im Schmelzpunkt ( $198^\circ$ ) nahe Übereinstimmung mit dem Bromphenyl-osazon unserer *l*-Altro-methylose ( $200-203^\circ$ ). Obwohl die Mischprobe nur eine geringe Depression ergab ( $197-198^\circ$ ), können die beiden Osazone nicht identisch sein, denn das Phenylsazon unserer *l*-Altro-methylose dreht stark nach rechts, das der Methyl-pentose von A. Windaus und G. Schwarte dreht dagegen unter den gleichen Bedingungen ungefähr ebensoviel nach links. Dieser Zucker kann demnach weder *l*-Altro- noch *l*-Allo-methylose sein. Die Konfiguration der Digtoxose ist somit wieder ganz unsicher geworden.

Wenn die oben wiedergegebene Formel der *d*-Fucose (III) durch das Schema 7 der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben wird, so kann nunmehr das System der Methyl-pentosen in entsprechenden Symbolen aufgestellt werden. Die systematische Nomenklatur schließt sich nach einem ausgezeichneten Vorschlage von E. Votoček<sup>8)</sup> derjenigen der Hexosen an; der Stammbezeichnung der betreffenden Hexose werden die Silben „methylose“ angehängt. Aus diesem Grunde haben wir unseren neuen, der *l*-Altrose entsprechenden Zucker bereits oben *l*-Altro-methylose genannt<sup>9)</sup>. Die nebenher anwendbaren Gebrauchsnamen können nunmehr auf Rhamnose und Fucose beschränkt werden, denen die Epi-rhamnose und Epi-fucose, gleichfalls nach einem Vorschlage von Votoček<sup>10)</sup>, zugeordnet sind. Der Einheitlichkeit halber wird vorgeschlagen, den Namen Iso-rhamnose zugunsten der längst nebenher gebräuchlichen Bezeichnung Epi-rhamnose aufzugeben. Ferner ist die Bezeichnung Rhodeose für den Antipoden der natürlichen *l*-Fucose überflüssig<sup>11)</sup> und erübrigt sich ebenso wie alle weiteren Namensbildungen, die von der Rhodeose ausgehen. Denn es ist bereits von E. Fischer mit Recht gerügt worden, daß Antipoden anders als durch die Präfixe *d* und *l* unterschieden werden<sup>12)</sup>. Der Tabelle ist eine Aufstellung der jetzt gültigen Namen nebst den aufzugebenden veralteten angeschlossen. Es ist nun zu wünschen, daß keine weiteren Gebrauchsnamen mehr erfunden werden.

<sup>8)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **43**, 18 [1928].

<sup>9)</sup> Ein früherer Vorschlag von K. Freudenberg, mitgeteilt von H. Kiliani, B. **55**, 2825 [1922], hat zwar den Vorzug der Kürze, aber den Nachteil geringerer Durchsichtigkeit. Danach sollte ein eingefügtes „e“ die Methyl-pentose von ihrer zugehörigen Hexose unterscheiden (z. B. Altrose). Wir geben dem Vorschlag Votočeks den Vorzug, betonen aber, daß der Name Altro-methyl-osazon zweideutig ist und entweder Phenylsazon der Altro-methylose oder Methyl-phenylsazon der Altrose lauten muß.

<sup>10)</sup> B. **44**, 360 [1911]. Die Erfahrung hat gezeigt, daß E. Fischers Bedenken unbegründet waren (B. **45**, 3762 [1912]; vergl. B. **53**, 517 [1920]).

<sup>11)</sup> B. **60**, 1633 [1927], die Bezeichnung Fucose ist älter als Rhodeose.

<sup>12)</sup> E. Fischer und K. Zach, B. **45**, 3761 [1912].

*d*-Reihe der Methyl-pentosen. (+) und (—) bedeutet den Drehsinn des Gleichgewicht-Zuckers<sup>13)</sup>.

1	2	3	4	5	6	7	8
OH	H	OH	H	OH	H	OH	H
OH	OH	H	H	OH	OH	H	H
OH	OH	OH	OH	H	H	H	H
OH	OH	OH	OH	OH	OH	OH	OH
1. <i>d</i> -Allo-methylose		3. <i>d</i> (+)-Gluco-methylose = <i>d</i> (+)-Epi-rhamnose		5. <i>d</i> (—)-Gulo-methylose		7. <i>d</i> (+)-Galakto-methylose = <i>d</i> (+)-Fucose	
2. <i>d</i> (+)-Altro-methylose		4. <i>d</i> (—)-Manno-methylose = <i>d</i> (—)-Rhamnose		6. <i>d</i> -Ido-methylose		8. <i>d</i> (+)-Talo-methylose = <i>d</i> (+)-Epi-fucose	
Phenylosazon —75° <sup>30)</sup> Schmp. 185° <sup>14)</sup>		—77° <sup>0</sup> 191° <sup>16)</sup>		links <sup>15)</sup> 140—142° <sup>15)</sup>		+70° <sup>6</sup> 178° <sup>21)</sup>	

Natürlichen Vorkommens sind:

3. *d*(+)-Gluco-methylose = *d*(+)-Epi-rhamnose

7. *d*(+)-Galakto-methylose = *d*(+)-Fucose

4'. *l*(+)-Manno-methylose = *l*(+)-Rhamnose

7'. *l*(—)-Galakto-methylose = *l*(—)-Fucose.

Veraltete Synonyma:

Chinovose, Iso-rhodeose, *d*-Iso-rhamnose

Rhodeose

Nur künstlich wurden gewonnen:

4. *d*(—)-Manno-methylose = *d*(—)-Rhamnose<sup>16)</sup>

5. *d*(—)-Gulo-methylose<sup>15)</sup>

8. *d*(+)-Talo-methylose = *d*(+)-Epi-fucose<sup>17)</sup>

2'. *l*(—)-Altro-methylose<sup>18)</sup>

3'. *l*(—)-Gluco-methylose = *l*(—)-Epi-rhamnose<sup>19)</sup>

8'. *l*(—)-Talo-methylose = *l*(—)-Epi-fucose<sup>20)</sup>.

Epi-isorhodeose

Epi-rhodeose

*l*-Iso-rhamnose

Drei der natürlichen Methyl-pentosen können in der Pflanze durch Disproportionierung zweier natürlicher Hexite: Sorbit (*d*-Epi-rhamnose) und Dulcitol (*d*-Fucose und *l*-Fucose) entstanden sein. Aber für die natürliche *l*-Rhamnose genügt eine Erklärung aus natürlichem Mannit nicht. Eine gemeinsame Deutung für die Umwandlung der Glucose in die Methyl-pentosen (und sogar die Galaktose) ließe sich dagegen in der Aufspaltung der Auf-

<sup>13)</sup> Bezeichnung nach A. Wohl und K. Freudenberg, B. 56, 309 [1923]. Neuere Ergebnisse zum Teil auch Druckfehler, machen folgende Änderungen in der auf S. 312/313 abgedruckten Tabelle nötig: 5. *d*(—)-Gulose; 8. *d*(—)-Talose; 8'. *l*(+)-Talose; 7'. *l*(—)-Galaktose; 5'. *l*(+)-Gulose; 4'. *l*(—)-Mannose. Vergl. A. Wohl und K. Freudenberg, B. 58, 451 [1925]; K. Freudenberg, Naturwiss. 16, 581 [1928]; J. v. Braun und O. Bayer, B. 58, 2215 [1925].

<sup>14)</sup> Diese Arbeit.

<sup>15)</sup> Votoček und Beneš, Bull. Soc. chim. France [4] 43, 19 [1928].

<sup>16)</sup> Diese Arbeit.

<sup>17)</sup> E. Votoček und C. Krantz, B. 44, 362 [1911].

<sup>18)</sup> Diese Arbeit.

<sup>19)</sup> E. Fischer und H. Herborn, B. 29, 1961 [1896].

<sup>20)</sup> E. Votoček und I. Červený, B. 48, 658 [1915].

<sup>21)</sup> E. Votoček, B. 37, 3860 [1904].

spaltung der Inosite (insbesondere des aktiven) finden. Auch Quercit kann für einzelne Methyl-pentosen in Betracht kommen. Auf irgend einem dieser Wege dürften die Methyl-pentosen demnach ebenso wie die Xylose (aus Glucuronsäure) und Arabinose (aus Galakturonsäure) den gewöhnlichen Hexosen entstammen.

### Beschreibung der Versuche<sup>22)</sup>.

Diacetonverbindung von *d*-Galakto-5,6-enose<sup>23)</sup> (IV).

10 g Diaceton-galaktose-6-jodhydrin werden im Einschlußrohr mit der Lösung von 5 g Natrium im 60 ccm Methylalkohol übergossen. Die evakuierte Röhre wird zugeschmolzen und 12 Stdn. auf 125–130° erhitzt. Der Inhalt wird in einem geräumigen Rundkolben bei 100° im Vakuum zur Trockne verdampft, der Rückstand in einer Reibschale rasch pulverisiert und mit viel trockenem Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt ein hellgelber Sirup zurück, der in einem Claisen-Säbelkolben bei 15 mm fraktioniert wird.

Es gehen über: 1. von 135–140° etwa 3 g eines sofort krystallisierenden farblosen Öles, 2. von 140–155° 0.5 g nicht erstarrendes Gemisch, 3. von 155–170° etwa 2 g verunreinigtes Ausgangsmaterial, das nach dem Impfen krystallisiert. Dieser Anteil wird besser bei 1 mm Druck destilliert. Die 2. Fraktion läßt sich bei erneuter Destillation in die beiden anderen zerlegen. Im Kolben bleibt ein geringer, harziger Rückstand. Die erste Fraktion wird durch abwechselndes Pressen bei 300 Atm. und Umschmelzen solange gereinigt, bis der Schmp. 85° beträgt. Dann läßt sich die Substanz aus wenig Äther bei –10° in derben Krystallen vom Schmp. 86° erhalten. Die Ausbeute schwankt zwischen 20 und 70% der Theorie.

Die ungesättigte Verbindung ist sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Sie destilliert bei 133° (15 mm) unzersetzt, ist leicht mit Wasserdampf flüchtig und sublimiert um 100° unter teilweiser Zersetzung in langen, biegsamen Nadeln. In Aceton-Lösung entfärbt sie sofort Brom.

$[\alpha]_D^{20}$  in Acetylentetrachlorid:  $-36.65^\circ \times 2.386/0.4602 \times 1.487 = -128^\circ$ .

4.835 mg Subst.: 10.59 mg CO<sub>2</sub>, 3.19 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (242). Ber. C 59.47, H 7.49. Gef. C 59.74, H 7.38.

Molekulargewicht in Campher:  $M = 1000 \times 40 \times 0.0435/18.0 \times 0.3974 = 243$ ; ber. 242.

### Gemisch der Diaceton-methylpentosen.

Man hydriert 20 g Enose in 100 ccm Äther mit 3 g Platinmohr. Nach 4 Stdn. ist alles gelöst und die Wasserstoff-Aufnahme beendet: Ber. 2000, gef. 2040 ccm. Man filtriert vom Platin ab und gewinnt nach dem Abdampfen des Äthers ein farbloses Öl, das bei 123° und 13 mm konstant übergeht. Durch Abkühlen werden keine Krystalle erhalten. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

$[\alpha]_D^{20}$  ohne Lösungsmittel:  $-67.23^\circ/1.11 = -60.6^\circ$ .

4.270 mg Subst.: 9.20 mg CO<sub>2</sub>, 2.99 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (244). Ber. C 58.98, H 8.26. Gef. C 58.76, H 7.84.

<sup>22)</sup> Frl. F. Lang und Hrn. K. Eder danken wir für die Ausführung der Mikroanalysen.

<sup>23)</sup> Nomenklatur nach K. Freudenberg und Fr. Brauns, B. 55, 3235 [1922]. — Nach einem Vorschlage von B. Helferich und E. Himmen, B. 61, 1825 [1928], kann die Verbindung auch Diaceton-*d*-galaktoseen genannt werden.

## Gemisch der Methyl-pentosen.

20 g Hydrierungsprodukt werden mit 100 ccm 5-proz. Schwefelsäure unter lebhaftem Turbinieren 5 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit ist alles gelöst und die Flüssigkeit schwach gelb. Man fällt die Schwefelsäure genau mit Baryt aus, filtriert und engt im Vakuum ein. Es wird ein gelber Sirup erhalten, der zur Entfernung des Wassers mehrmals mit Alkohol abgedampft wird. Eine Lösung dieses Sirups in absol. Alkohol schied nach dem Impfen mit *d*-Fucose im Verlauf von 2 Wochen eine geringe Menge von krystalliner *d*-Fucose aus, die durch Mutarotation im Mikrorohr identifiziert wurde; die Enddrehung war  $+76^{\circ}$ ; *d*-Fucose  $+75.7^{\circ}$ .

Erste Trennung mit *p*-Toluolsulfonyl-hydrazin<sup>24)</sup>.

Wir verwendeten diese Verbindung deshalb, weil sich herausstellte, daß ihr Fucose-Derivat in kochendem absol. Alkohol nahezu unlöslich ist, während das Derivat der Altro-methylose sich darin spielend löst. Trotzdem wird bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Zucker bei weitem nicht alle Fucose gefällt.

Der Sirup aus 20 g Hydrierungsprodukt wird in 40 ccm absol. Alkohol gelöst und mit einer heißen Lösung von 14 g *p*-Toluolsulfonyl-hydrazin in 40 ccm absol. Alkohol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das zunächst klare Gemisch hat sich dann in einen Brei feiner Nadelchen verwandelt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und der Niederschlag mit absol. Alkohol ausgekocht. Man erhält so etwa 6 g reine *d*-Fucose-Verbindung vom Schmp.  $174^{\circ}$ . Waschalkohol und Filtrat wird vereinigt, 80 ccm Wasser zugegeben und der Alkohol im Vakuum entfernt. Die zurückbleibende trübe Flüssigkeit wird 1 Stde. unter Kohlendioxyd bei  $90^{\circ}$  mit 8 ccm Benzaldehyd turbiniert. Nach dem Abfiltrieren des Benzal-hydrazons wird gründlich ausgeäthert und im Vakuum zu einem dicken Sirup eingedampft, der wahrscheinlich immer noch mehr als 50 % *d*-Fucose enthält.

Zweite Trennung mit *p*-Bromphenyl-hydrazin.

Der Sirup wird in 20 ccm Wasser gelöst und mit einer heißen Lösung von 9 g *p*-Bromphenyl-hydrazin in 40 ccm Alkohol versetzt; danach wird sofort abgekühlt. Nach 24-stdg. Stehen im Eisschrank sind etwa 2 g des *l*-Altro-methylose-*p*-Bromphenyl-hydrazons als körnige Kryställchen abgeschieden, die abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen werden; ohne Anwendung von Impfkristallen kann die Abscheidung tagelang ausbleiben. Schmp.  $174^{\circ}$ . Aus dem Filtrat kann durch teilweises Verdunsten des Alkohols im Vakuum und Abkühlen noch eine kleine Menge gewonnen werden, die jedoch mit der *d*-Fucose-Verbindung verunreinigt ist. Schmp.  $164^{\circ}$ .

*l*-Altro-methylose.

Da sich das erhaltene Bromphenyl-hydrazon schwer reinigen ließ, verwandten wir das weiter unten beschriebene umgelagerte Produkt vom Schmp.  $155^{\circ}$ . 1 g dieser Substanz wird in 50 ccm Wasser aufgeschwemmt und bei  $90^{\circ}$   $\frac{1}{2}$  Stde. unter Kohlendioxyd mit 0.5 g Benzaldehyd geschüttelt. Man saugt ab, kocht das Filtrat mit einigen Tropfen Benzaldehyd auf, klärt mit Tierkohle und äthert dann gründlich aus. Nach dem Einengen

<sup>24)</sup> Über die Verwendbarkeit von *p*-Toluolsulfonyl-hydrazin als Zucker-Reagens s. K. Freudenberg und F. Blümmel, A. **440**, 54 [1924].

im Vakuum wird der Zucker als heller, rein süß schmeckender Sirup erhalten, der nach 6 Monaten noch nicht krystallisiert war.

Zur Bestimmung der Gleichgewichts-Drehung wurde eine Probe im gewogenen Gefäß 3-mal im Vakuum mit absol. Alkohol zur Trockne verdampft und dann  $3\frac{1}{2}$  Stdn. bei 1 mm über siedendem Aceton getrocknet.

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Wasser: } -3.42^\circ \times 1.8726 / 0.3493 \times 1.0609 = -17.3^\circ.$$

Ein anderes Präparat, das in analoger Weise aus dem leichtlöslichen Phenyl-hydrazon gewonnen war, zeigte in einer wäßrigen Lösung, wovon genau 0.5 ccm 0.125 g Trockenrückstand gaben, im 0.5-dm-Rohr eine Drehung von  $2.25^\circ$  nach links. Also:

$$[\alpha]_D^{25} = -2.25^\circ \times 0.5 \times 2 / 0.125 = -18^\circ.$$

### *l*-Altro-methylose-Phenyl-hydrazon.

Wir erhielten diese Substanz einmal, als 9 g des Zucker-Gemisches direkt mit 20 ccm Alkohol, 40 ccm Wasser und 4 g Phenyl-hydrazin in Kältemischung gestellt wurden. Das Hydrazon besteht aus feinen Nadelchen, die beim Umkrystallisieren aus sehr wenig Alkohol ganz weiß herauskommen. Es schmilzt bei  $132^\circ$ ; denselben Schmelzpunkt fanden wir, wenn wir es aus reiner *l*-Altro-methylose herstellten. Auffallend löslich ist es in Alkohol, weniger stark in Wasser.

$[\alpha]_D$  in Pyridin ist etwa  $-1^\circ$ .

4.160 mg Sbst.: 0.4312 ccm N ( $23^\circ$ , 720 mm).

$C_{12}H_{18}O_4N_2$  (254.2). Ber. N 11.02. Gef. N 11.32.

Leider war diese einfache Trennung der beiden Zucker wegen der Schwerlöslichkeit des Fucose-Derivats nicht reproduzierbar.

### *l*-Altro-methylose-*p*-Bromphenyl-hydrazon vom Schmp. $178^\circ$ .

Wie oben bei der zweiten Trennung beschrieben, gewinnt man dieses Produkt aus dem Gemisch der *d*-Fucose und *l*-Altro-methylose, nachdem die Hauptmenge der Fucose entfernt ist. Das noch etwas gelbliche Hydrazon wird gereinigt, indem man es in sehr viel kochendem Alkohol löst, den Alkohol im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation entfernt, mit dem doppelten Volumen Äther versetzt und im Eisschrank aufbewahrt. Innerhalb einer Woche hat sich die Substanz in kleinen weißen Prismen vom Schmp.  $178^\circ$  abgeschieden. Sie ist fast unlöslich in Alkohol, Wasser, Äther, Acetonitril, auch in der Hitze. Die Substanz ist wenig haltbar.

3.800 mg Sbst.: 6.000 mg  $CO_2$ , 1.760 mg  $H_2O$ . — 5.080 mg Sbst.: 2.860 mg AgBr.

$C_{12}H_{17}O_4N_2Br$  (333.1). Ber. C 43.23, H 5.15, Br 24.00. Gef. C 43.06, H 5.18, Br 23.96.

### *l*-Altro-methylose-*p*-Bromphenyl-hydrazon vom Schmp. $155^\circ$ .

Das höher schmelzende Hydrazon wird von siedendem Amylalkohol spielend gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich ein umgelagertes Produkt aus, das aus Acetonitril leicht in glitzernden Blättchen erhalten wird; es schmilzt bei  $155^\circ$ . Dagegen kommt, wie wir feststellten, das *d*-Fucose-*p*-Bromphenyl-hydrazon aus siedendem Amylalkohol unverändert in Nadelchen vom Schmp.  $183^\circ$  heraus. Wir betrachten die beiden Hydrazone als *cis-trans*-Isomere.

5.070 mg Sbst.: 8.05 mg  $CO_2$ , 2.17 mg  $H_2O$ . — 4.980 mg Sbst.: 2.880 mg AgBr.

$C_{12}H_{17}O_4N_2Br$ . Ber. C 43.23, H 5.15, Br 24.00. Gef. C 43.30, H 4.79, Br 24.61.



*l*-Altro-methylose-*p*-Bromphenyl-osazon.

Beim Versuch, das Bromphenyl-hydrazon aus 50-proz. Essigsäure umzukrystallisieren, färbte sich plötzlich die Flüssigkeit stark gelbrot, und beim Abkühlen schied sich das Osazon in schönen Nadelchen vom Schmp. 197<sup>0</sup> ab. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig und dann aus Methylalkohol konnte der Schmelzpunkt auf 203<sup>0</sup> erhöht werden. Die Substanz gibt mit dem *d*-Fucose-Derivat vom Schmp. 205<sup>0</sup> eine starke Depression (190<sup>0</sup>).

4.827 mg Sbst.: 7.640 mg CO<sub>2</sub>, 1.630 mg H<sub>2</sub>O. — 4.895 mg Sbst.: 0.5223 ccm N (20<sup>0</sup>, 720 mm). — 4.500 mg Sbst.: 3.390 mg AgBr.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (500.1). Ber. C 43.22, H 4.03, N 11.21, Br 31.97.

Gef. „ 43.18, „ 3.78, „ 11.78, „ 32.06.

*l*-Altro-methylose-Phenylsazon.

0.3 g Zucker, 0.6 g salzsaures Phenyl-hydrazin, 0.9 g kryst. Natriumacetat und 12 ccm Wasser werden in kochendem Wasserbade bis zur beginnenden Trübung erhitzt, was etwa 5 Min. dauert. Dann kühlt man rasch ab, reibt mit dem Glasstab, bis sich krystalline Flocken bilden, und erhitzt sofort weiter, wobei die ausgefallene, weiße Trübung in Lösung geht. Die bräunlichen Flocken werden in der Flüssigkeit verrührt und heiß abfiltriert. Diese erste Fällung wird verworfen.

Das angegebene Verfahren hat sich bei allen von uns dargestellten Osazonen und Brom-osazonen bewährt und kann allgemein empfohlen werden. Immer hat sich gezeigt, daß gerade die ersten Partien der Fällung die Verunreinigungen aus der Lösung aufnehmen; arbeitet man rasch, so sind dabei die Verluste gering und werden durch die größere Reinheit der Hauptmenge aufgewogen. Wir erreichten dadurch immer die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte oder übertrafen sie, und waren nie gezwungen, ein Osazon umkrystallisieren zu müssen.

Das klare, gelbe Filtrat wird geimpft und unter häufigem Umrühren weitererhitzt. Es scheiden sich hellgelbe, krystalline Flocken aus, deren Menge nach 45 Min. etwa 0.2 g beträgt. Man saugt heiß ab und wäscht nacheinander mit wenig heißem Wasser, 50-proz. Aceton und sehr vorsichtig mit wenig reinem Aceton, worin das Osazon leicht löslich ist, aus. Der Schmelzpunkt ist 185<sup>0</sup>. Aus dem Filtrat erhält man durch weiteres Erhitzen noch etwas unreinere Substanz mit dem Schmp. 184<sup>0</sup>.

4.600 mg Sbst.: 10.710 mg CO<sub>2</sub>, 2.510 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> (342.21). Ber. C 63.12, H 6.84. Gef. C 63.50, H 6.11.

Die Drehung ist am Ende der Arbeit mitgeteilt.

*d*-Fucose-*p*-Toluolsulfonyl-hydrazon.

Weiße Nadelchen, schwer löslich in Wasser und in kochendem absol. Alkohol. Schmp. 175<sup>0</sup>.

Zur Drehung und Analyse wurde aus sehr viel 95-proz. Alkohol umkrystallisiert. Drehung in Pyridin:

$[\alpha]_D^{17} = +0.66^0 \times 1.4242 \times 2/0.1093 \times 1.0037 = +17.1^0$ .

4.828 mg Sbst.: 8.36 mg CO<sub>2</sub>, 2.53 mg H<sub>2</sub>O. — 4.523 mg Sbst.: 7.86 mg CO<sub>2</sub>, 2.48 mg H<sub>2</sub>O. — 4.670 mg Sbst.: 0.3528 ccm N (19<sup>0</sup>, 759 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S (332.3). Ber. C 46.95, H 6.07, N 8.43.

Gef. „ 47.22, 47.39, „ 5.86, 6.13, „ 8.82.

Die Verbindung gibt mit einem aus reiner *d*-Fucose hergestellten Präparat keine Depression.

*l*-Fucose-*p*-Toluolsulfonyl-hydrazon.

Eigenschaften und Reinigung wie oben; Schmp. 174<sup>0</sup>.

Drehung in Pyridin:  $[\alpha]_D^{19} = -0.63^0 \times 1.5634 \times 2/0.1160 \times 0.9979 = -17.0^0$ .

4.453 mg Sbst.: 7.70 mg CO<sub>2</sub>, 2.37 mg H<sub>2</sub>O. — 3.320 mg Sbst.: 0.245 ccm N (18<sup>0</sup>, 762 mm).

Gef. C 47.16, H 5.95, N 8.68.

Versuche mit „Chinovose“ und *d*-Epi-rhamnose.

„Äthyl-chinovosid“: Wir arbeiteten nach der Vorschrift von C. Liebermann und F. Giesel<sup>25)</sup> und erhielten aus 50 g  $\beta$ -Chinovin 11 g „Chinovosid“, als etwas gelben, äther-löslichen Sirup. In kleinen Portionen im Hochvakuum destilliert, ging bei 136<sup>0</sup> (1 mm) ein farbloses Öl über, das glasartig erstarrte, während im Kolben etwas braunes Harz zurückblieb. Die vereinigten Destillate wogen 8.5 g<sup>26)</sup>.

Die sehr hygroskopische Substanz wurde in absol. Alkohol polarisiert.

$[\alpha]_D^{20} = 14.28^0 \times 1.0784/0.1720 \times 0.8422 = +106^0$ .

„Chinovose“: Das „Chinovosid“ wurde nach E. Fischer und C. Liebermann<sup>27)</sup> mit 5-proz. Schwefelsäure zerlegt. Nach der Entfernung der Schwefelsäure mit Baryt wurde mit Tierkohle geklärt und im Vakuum zum dünnen Sirup eingeeengt. Der Zucker schmeckte jetzt, im Gegensatz zur Angabe von Fischer und Liebermann, rein süß. Nach 24 Stdn. zeigten sich einzelne Nadelbüschel; als nun der Zucker mehrmals mit absol. Alkohol abgedampft und schließlich damit aufgenommen wurde, trat rasch Ausscheidung von weißen, körnigen Kryställchen ein. Nach 2-tägigem Aufbewahren im Eisschrank war die Hauptmenge des Zuckers krystallisiert, und auch die Mutterlaugen konnten durch Einengen fast vollständig zur Krystallisation gebracht werden.

4.290 mg Sbst.: 6.980 mg CO<sub>2</sub>, 2.820 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (164.1). Ber. C 43.87, H 7.45. Gef. C 44.37, H 7.35.

Wir fanden, daß die Mutarotation des Zuckers mit den Angaben von E. Fischer und K. Zach<sup>28)</sup> für „*d*-Iso-rhamnose“ übereinstimmt. Für die Gleichgewichts-Drehung fanden wir Werte, die ebenfalls mit Fischers Wert +29.69<sup>0</sup>, sowie mit dem Wert, den E. Votoček<sup>29)</sup> für die „Iso-rhodoose“ angibt, nämlich +31.5<sup>0</sup>, zusammengehen. In zwei Präparaten, die aus  $\beta$ -Chinovin verschiedener Herkunft hergestellt waren, wurde ermittelt:

$[\alpha]_D^{20}$  in Wasser =  $1.5228 \times 2.79^0/0.1340 \times 1.0290 = +30.8^0$ .

$[\alpha]_D^{18}$  in Wasser =  $1.4846 \times 5.02^0/0.2247 \times 1.0532 = +31.5^0$ .

Der Zucker schmilzt, genau wie die *d*-Epi-rhamnose, die Hr. Lenel nach der Vorschrift von Fischer und Zach bereitete, unscharf zwischen 135<sup>0</sup> und 145<sup>0</sup>. (Fischer: 139–140<sup>0</sup>.) Eine Mischprobe zeigte keine Depression.

<sup>25)</sup> B. 16, 932 [1883].

<sup>26)</sup> Da wir uns überzeugten, daß bei einer zweiten Destillation kein Rückstand bleibt, nehmen wir an, daß alle früheren Autoren, die das Material nicht destillierten, keine reine Substanz in Händen hatten.

<sup>27)</sup> B. 26, 2415 [1893].

<sup>28)</sup> E. Fischer und K. Zach, B. 45, 3761 [1912].

<sup>29)</sup> E. Votoček, B. 44, 819, 3287 [1911].

Das Phenylosazon schmilzt bei 191<sup>0</sup>. Den von E. Fischer angegebenen Wert von 193—194<sup>0</sup> können wir nicht erreichen. Das Osazon gibt mit *d*-Epi-rhamnosazon keine Depression. Sämtliche Osazone und Bromphenyl-osazone wurden, wie bei *l*-Altro-methylose angegeben, hergestellt und gereinigt. Fischer und Liebermann betonen, daß das „Chinovosazon“ schwerer löslich sei als das Rhamnosazon. Wir können keinen Unterschied wahrnehmen, wohl aber finden wir für Rhamnosazon Schmp. 189<sup>0</sup> (Fischer: 185<sup>0</sup>), so daß es möglich ist, daß unser Rhamnosazon reiner ist.

Für das *p*-Bromphenyl-osazon von „Chinovose“ fanden wir ebenso wie für das *d*-Epi-rhamnose-Bromphenyl-osazon und eine Mischprobe den Schmp. 225<sup>0</sup>.

#### Osazone der Methyl-pentosen.

Wegen der großen Wichtigkeit genauer Angaben über die Osazon-Schmelzpunkte haben wir sämtliche uns zugänglichen Osazone geprüft. Die Schmelzpunkte sind rasch genommen und ohne Korrektur angegeben:

<i>l</i> -Altro-methylose-Phenylosazon . . . . .	185 <sup>0</sup>	ca. +75 <sup>0</sup> <sup>30)</sup>
<i>l</i> -Rhamnose-Phenylosazon . . . . .	189 <sup>0</sup>	„ +77 <sup>0</sup>
<i>d</i> -Epi-rhamnose-Phenylosazon . . . . .	187—189 <sup>0</sup>	} —77 <sup>0</sup>
„Chinovose“-Phenylosazon . . . . .	191 <sup>0</sup>	
<i>l</i> -Fucose-Phenylosazon . . . . .	178 <sup>0</sup>	„ —70 <sup>0</sup>

### 50. Karl Freudenberg: Cellulose (9. Mitteilung über Lignin und Cellulose)<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 5. Januar 1929.)

Bis zur Entdeckung des krystallinen Baues der Cellulose ist meines Wissens kein Zweifel daran laut geworden, daß dieses Polysaccharid aus vielen Glucose-Resten aufgebaut sei, die untereinander durch Hauptvalenzen verbunden sind. Über einen Teil dieser Bindungen gab die beim Abbau entstehende Cellobiose Auskunft, und es konnte nur gefragt werden, ob die (damals noch nicht aufgeklärte) Cellobiose-Bindung das einzige Verkettungsprinzip sei, oder ob noch andere, gleichfalls auf Anhydrierung beruhende Bindungen die Zucker-Moleküle untereinander verknüpften. Daß die Cellobiose-Bindung als einziges Aufbauprinzip möglich und ausreichend ist, konnte ich vor einer Reihe von Jahren dartun<sup>2)</sup>.

Das Röntgen-Diagramm der Cellulose<sup>3)</sup> und die Ermittlung von Elementarkörpern mit wenigen Glucose-Einheiten veranlaßte eine Anzahl Chemiker, nach einem anderen Aufbauprinzip zu suchen. Vor allem hat

<sup>30)</sup>  $[\alpha]_D$  in Pyridin-Alkohol (2:3 Vol.) in 2-proz. Lösung.

<sup>1)</sup> Die 8. Mitteilung (Sitzungsber. Heidelberger Akad. Wissensch., 3. Dez. 1928) enthielt einen vorläufigen Bericht über die vorliegende 9. Mitteilung.

<sup>2)</sup> B. 54, 767 [1921]; vergl. auch P. Karrer und Fr. Widmer, Helv. chim. Acta 4, 174 [1921].

<sup>3)</sup> Geschichte der Entdeckung: R. O. Herzog und W. Jancke, Ztschr. physikal. Chem. 139, 235 [1928].